











MICROCAPSULES USED FOR PRODUCING RUBBER AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

Publication number: WO2004024313 (A1)	Also published as:
Publication date: 2004-03-25	 US2006127668 (A1)
Inventor(s): JOBMANN MONIKA [DE]; RAFLER GERALD [DE]; SAGALA JOZEF [DE]; GROSS INGEBORG [DE] +	 RU2005108657 (A)
Applicant(s): FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; SCHILL & SEILACHER AG [DE]; JOBMANN MONIKA [DE]; RAFLER GERALD [DE]; SAGALA JOZEF [DE]; GROSS INGEBORG [DE] +	 PT1536883 (E)
	 KR20050055720 (A)
	 JP2005538231 (T)
Classification:	more >>
- international: <i>B01J13/18; B01J13/02; B01J13/20; B01J13/22; C08K3/06; C08L101/00; C08K5/00; B01J13/06; B01J13/02; B01J13/20; C08K3/00; C08L101/00; C08K5/00; (IPC1-7): B01J13/02; B01J13/04; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/10; C08L21/00</i>	Cited documents:
- European: B01J13/02; B01J13/22; C08K3/06	 WO9927012 (A1)
Application number: WO2003EP09825 20030904	 WO9927013 (A1)
Priority number(s): DE20021041942 20020910	 DE19727848 (A1)
	 US2623079 (A)
	 US4528354 (A)

Abstract of WO 2004024313 (A1)

The invention relates to microcapsules consisting of at least one core that contains a rubber additive, in addition to a shell consisting of a first polymer. At least one coating consisting of a second polymer that is different from the first and/or a low-molecular, inorganic or organic compound as a lubricant layer or wear layer that is designed to reduce the adhesive friction, is deposited on the surface of the microcapsules.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

527,350

(12) NACH DEM VERT... ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMEN... MIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024313 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 13/02, (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
13/04, C08K 3/00, 5/00, 9/10, C08L 21/00 Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009825

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2003 (04.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 942.6 10. September 2002 (10.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG [DE/DE]; Hansastrasse 27 c, 80686 München (DE). SCHILL + SEILACHER AG [DE/DE]; Schönaicher Strasse 205, 71032 Böblingen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JOBMANN, Monika [DE/DE]; Beim Kloster Dohren 65B, 21614 Buxtehuder (DE). RAFLER, Gerald [DE/DE]; Am Brunnen 4, 14473 Potsdam (DE). SAGALA, Jozef [PL/DE]; Taunusstrasse 58, 71032 Böblingen (DE). GROSS, Ingeborg [DE/DE]; Wannenstrasse 26, 70199 Stuttgart (DE).

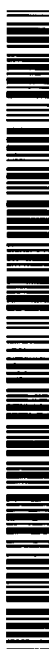
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULES USED FOR PRODUCING RUBBER AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN FÜR DIE KAUTSCHUKHERSTELLUNG UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules consisting of at least one core that contains a rubber additive, in addition to a shell consisting of a first polymer. At least one coating consisting of a second polymer that is different from the first and/or a low molecular, inorganic or organic compound as a lubricant layer or wear layer that is designed to reduce the adhesive friction, is deposited on the surface of the microcapsules.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern sowie einer Schale aus einem ersten Polymer. Auf der Oberfläche der Mikrokapseln ist mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftreibung abgeschieden.



WO 2004/024313 A1

Mikrokapseln für die Kautschukherstellung und Verfahren zu deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft schwefelhaltige Mikrokapseln,
die bei Temperaturen oberhalb 150°C Schwefel rasch
freisetzen, und ein Verfahren zur Herstellung dieser
Mikrokapseln mit nicht-schmelzbaren polymeren Wandma-
10 terialien aus einem Reaktivharz und einer zusätzli-
chen Schicht zur Verbesserung der Gleitfähigkeit in
hochviskosen und hochabrasiven Polymermischungen bzw.
zum kontrollierten Abtrag mit einer Korngröße von 1 -
30 µm. Partikelgeometrie und -morphologie lassen sich
über polymerspezifische (Netzwerkdichte, Polymer-
15 struktur) und/oder technologische Parameter der Par-
tikelbildung (Partikelgröße des zu verkapselnden
Schwefel, Scherung bei Einsatz von flüssigem Schwe-
fel, Reaktionsbedingungen für die Wandbildung) ge-
zielt einstellen. Schwefelhaltige Mikrokapseln mit
20 komplex aufgebauter Partikelwand sind vor allem zur

optimierten Kautschukvulkanisation einsetzbar, da sie unter den Bedingungen der Herstellung und Lagerung dieser Kautschukmischungen stabil sind.

5 Zur Vernetzung von Synthese-(Dienkautschuken) und Naturkautschuken wird vorzugsweise Schwefel eingesetzt. Vor der Heißvulkanisation muß der Schwefel zusammen mit Füllstoffen und weiteren Additiven bei Temperaturen bis 110°C gut in die mastizierte Kautschukmischung, d. h. mechanisch und thermisch abgebaute Kautschuke, eingearbeitet werden. Bei Temperaturen von 10 100°C ist Schwefel in der Kautschukmischung gut löslich. Beim Abkühlen der Mischung erfolgt jedoch eine unerwünschte Heterogenisierung des Systems durch 15 Kristallisation des Schwefels, die zu Vulkanisationsproblemen führt. Eine Lagerung der Kautschukmischung bei höheren Temperaturen zur Vermeidung des Auskristallisierens führt zu vorzeitiger Vernetzung und Minderung der Produktqualität in den Kautschukprodukten.

20 Die zeitliche und/oder örtliche Verfügbarkeit von reaktiven oder nichtreaktiven Additiven für Kunststoffe, z. B. Thermoplaste, Elastomere, Duromere, läßt sich effizient durch Umhüllung oder Einbettung in linearkettige oder netzwerkbildende Polymere steuern. 25 Derartige polymerbasierte Mikrokomposite sind in Form von Mikrokapseln mit Kern-Schale-Struktur bzw. von mikroskaligen Matrixpartikeln mit weitgehend homogener Verteilung der Komponenten über den Partikelquerschnitt bekannt (Ch.A.Finch, R.Bodmeier: „Microencapsulation“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed. 2001 Electronic Release). Der Kern von Mikrokapseln kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form (Hohlkugeln) vorliegen. Bei Matrixpartikeln sind homogen- und heterogenphasige Systeme bekannt. 35

Verfahren zur Herstellung von polymerbasierten Mikro-
partikeln mittels reaktiver und nichtreaktiver Parti-
kelbildungsprozesse sind vielfach beschrieben. Bei
der reaktiven Partikelbildung erfolgt die Bildung der
5 Wand oder der Matrix parallel zu einem Polymerisati-
ons-, Polykondensations- oder Polyadditionsprozess.
Bei den nichtreaktiven Verfahren werden filmbildende
Polymere direkt eingesetzt, die auf thermodynamische
Weise zur Phasenseparation und zur Partikelbildung
10 gebracht werden (M. Jobmann, G. Rafler: Pharm. Ind. 60
(1998) 979).

Für reaktive Verfahren zur Verkapselung fester oder
flüssiger Kernmaterialien werden sehr häufig Melamin-
15 Formaldehyd-Harze eingesetzt (DE 199 23 202), aber
auch Isocyanat/Amin-Systeme werden beschrieben.
Melamin-Formaldehyd-Harze sind zur Umhüllung hydro-
phober Kernmaterialien vielfältig und problemlos ein-
setzbar, und sie können zur Partikelbildung aus wäss-
20 riger Phase appliziert werden. Reaktivverfahren er-
fordern Kernmaterialien, die inert gegenüber den
wand- bzw. matrixbildenden Monomeren oder Oligomeren
sind, d.h. daß sie keine Reaktion mit anderen betei-
ligten Komponenten eingehen. Ausgenommen die Melamin-
25 Formaldehyd-Harze sind bei diesen Reaktivverfahren
häufig lange Reaktionszeiten von bis zu 24 h erfor-
derlich. Die Mikrokapselgröße kann in Abhängigkeit
von den Reaktionsbedingungen, z.B. Emulgatorzusatz
oder Dispergiermethode, zwischen 10 und 150 μm lie-
30 gen. Für eine Monomerkonzentration unter 10 Masse-%
und bei Einsatz von hochscherenden Dispergierwerkzeu-
gen können auch Größen um 1 μm erreicht werden
(EP 0 653 444).

35 Bei den nichtreaktiven Verfahren wird ein Polymeres
aus Lösung durch Dispergier-, Vertropfungs- oder

Sprühprozesse bzw. über Verfahren, die auf dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung basieren, in eine partikuläre Form überführt. Dispergier-, Vertropfungs- und Sprühverfahren umfassen eine Lösungsmittelverdampfung, Phasentrennverfahren dagegen basieren auf dem Prinzip der Ausfällung des Wandmaterials, z.B. durch Zugabe einer inkompatiblen Komponente zur Polymerlösung. Ausschlaggebend für die Auswahl eines Kapselverfahrens ist die Löslichkeit des polymeren Wand- bzw. Matrixmaterials in einem organischen Lösungsmittel sowie die Verträglichkeit des zu verkapselnden bzw. einzubettenden Wirkstoffs mit diesem Lösungsmittel.

Die Palette von kommerziellen oder in Marktvorbereitung befindlichen polymerbasierten Mikrokompositen in Form von Mikrokapseln oder mikroskaligen Matrixpartikeln wird neben den „klassischen“ Applikationen bei den Durchschreibepapieren vor allem von Erzeugnissen des Life Sciences Sektors dominiert. Es sind Schutz- oder Abgabesysteme für Wirkstoffe der pharmazeutischen, kosmetischen und agrochemischen Industrie bzw. Lebens- und Futtermitteladditive, die durch Mikroverkapselung in ihrem Verarbeitungs- und Applikationsverhalten optimiert werden.

Die Eigenschaften mikroskaliger Zwei- oder Mehrstoffsysteme sollten sich jedoch auch im Werkstoffbereich, vorzugsweise bei der Prozess- und Materialoptimierung in vielfältiger Weise nutzen lassen. Derartige Einsatzfelder sind beispielsweise die kontrollierte Freisetzung von Reaktionskomponenten, Katalysatoren, Initiatoren und Stabilisatoren, die Vereinfachung von Dosier-, Misch- und Trennprozessen oder die Verbesserung der Kompatibilität von Kunststoffadditiven. Voraussetzung für die Anwendung polymerbasierter Mikro-

kapseln oder Matrixpartikel zur Prozess- und/oder Materialoptimierung ist deren thermische, mechanische und Medienstabilität unter den jeweiligen technologischen Prozess- bzw. materialtypischen Einsatzbedingungen sowie die Möglichkeit einer steuerbaren Freisetzung der umhüllten bzw. eingelagerten Substanzen, wie Reaktivkomponenten, Katalysatoren, Stabilisatoren, etc. Für den Einsatz in vulkanisierbaren Elastomeren ist die temporäre Stabilität der Mikrokapseln oder Materialmatrix unter Formulierungsbedingungen in Knetern, Kalandern oder Doppelschneckenextrudern bei Temperaturen bis 120°C und hohen Scherbeanspruchungen sowie ihre Zerstörung mit schneller Schwefelfreisetzung unter Heißvulkanisationsbedingungen bei über 150 °C unabdingbare Voraussetzung.

In der DE 197 54 342 werden mit diversen Polymer- bzw. Wachsmaterialien umhüllte Schwefelpartikel beschrieben, die Schwefel durch Aufschmelzen bzw. Auflösen der Kapselwand in der Kautschukmischung bei Temperaturen von 120 - 140°C freisetzen. Unterhalb der Schmelztemperatur der Kapselwand sollen die Kapseln stabil sein. Die geringen Temperaturunterschiede zwischen Stabilität und Aufschmelzung oder Auflösen der Kapselwand sind in dem Kautschukprozess infolge unkontrollierter Erwärmung durch Friktion beim Mischen der hochviskosen Mischungen technologisch äußerst schwer beherrschbar. Ein Vulkanisationsverfahren mit Einsatz von unter Mastikationsbedingungen stabil verkapseltem Schwefel und Freisetzung durch Aufschmelzung oder Auflösung der Kapselwand bei den nur wenig höheren Temperaturen der Heißvulkanisation ist infolge zu geringer Parametervariation nicht zu realisieren.

Linearkettige, thermoplastisch verformbare Polymere oder Wachse sind für die Mikroverkapselung von Prozesshilfsmitteln, Reaktionskomponenten oder eigenschaftsmodifizierten Additiven generell nur begrenzt anwendbar, da sie unter Compoundier- und Verarbeitungsbedingungen von üblichen Polymermaterialien verformt, aufgelöst oder zerstört werden. Die erforderlichen Schmelzpunktdifferenzen von mindestens 40 - 50°C können nur selten für sehr niedrig erweichende Polymere realisiert werden. Prinzipiell stehen zwar temperaturbeständige Polymere, wie Polyaramide (das Poly-m-phenylen-isophthalamid, das Poly-p-phenylen-terephthalamid), Polyacrylnitril, Polysulfone, Polyetherketone, etc., für die nichtreaktive Verkapselung von Prozesshilfsstoffen oder Materialadditiven zur Verfügung, aber sie können für die Mikroverkapselung bisher nicht oder nur sehr eingeschränkt eingesetzt werden, da sie - ausgenommen das Poly-m-phenylen-isophthalamid und Polyacrylnitril - strukturebedingt erhebliche Löslichkeitsprobleme in eingeführten organischen Lösungsmitteln aufweisen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, mikroverkapselten Schwefel mit hoher mechanischer Stabilität unter Mastifizierungsbedingungen und einem kontrolliert in der Vulkanisationsstufe zerstörbaren Wandmaterial nach einem effizienten Verfahren herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die gattungsgemäßen Mikro kapseln mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie dem Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 12 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In Anspruch 21 wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikro kapseln beschrieben.

Erfindungsgemäß werden Mikrokapseln aus mindestens einem ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern sowie mindestens einer Schale aus einem ersten Polymer bereitgestellt. Auf der Oberfläche der Mikrokapseln ist dabei mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftreibung abgeschieden.

Der mit einem Polymer verkapselten Schwefel besteht aus einem mikroskaligen Partikel, dessen Schale aus einem unter Mastifikationsbedingungen nicht schmelzbaren Polymer sowie mindestens einer zusätzlichen Beschichtung zur Minderung der Haftreibung bzw. aus einer kontrolliert mechanisch bei der Einarbeitung in die Kautschukmischung abbaubaren zweiten oder weiteren Schale aufgebaut ist.

Vorzugsweise ist die Schale bzw. die Schalen aus dem ersten Polymer unter Mastifizierungsbedingungen mechanisch und bis mindestens 120 °C, bevorzugt bis 140°C, thermisch stabil. Das erste Polymer kann auch zur Stabilisierungsverbesserung in Form von mindestens zwei Schalen aufgebracht sein. In diesem Fall wird nach der Einkapselung des Kautschukadditivs mit dem ersten Polymer, gegebenenfalls nach Ausschabung, mindestens eine zweite Schale aus dem ersten Polymer aufgebracht.

Das Kautschukadditiv ist dabei unter Vulkanisationsbedingungen, also bei Temperaturbedingungen um etwa 150 °C, kontrolliert freisetzbar.

Als Kautschukadditive werden vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel verwendet. Der Schwefelanteil

der Mikrokapseln liegt dabei bevorzugt bei mehr als 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 95 Gew.-%.

5 Das erfindungsgemäß eingesetzte erste Polymer zur Ausbildung der mindestens einen Schale ist vorzugsweise ein Reaktivharz, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Aminoharze wie Dicyandiamid-Formaldehydharz oder Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-
10 Formaldehydharz. Das zweite Polymer, das für die haftmindernde oder kontrolliert abbaubare Beschichtung der Mikrokapsel eingesetzt wird, ist ein Polymer, das sich strukturell von dem ersten Polymer unterscheidet und vorzugsweise ein linearkettiges Polymer ist. Bevorzugt ist das zweite Polymer dabei aus-
15 gewählt aus der Gruppe Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyethylenglycole, Ethylcellulosen, Stärke-Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate.

20 Eine andere Alternative für die Beschichtung besteht darin, niedermolekulare organische oder anorganische Substanzen wie z.B. Wachse, Fettsäurederivate, Polysaccharide, Silikone, Siloxane oder Silicate zu ver-
25 wenden.

Partikelgeometrie sowie Partikelgröße und Ihre Verteilung sind eine Funktion des Schwefelkerns. Bevorzugt beträgt die mittlere Partikelgröße zwischen
30 1 und 30 μm , besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 μm . Für gemahlenen Schwefel sind die Partikelparameter durch Geometrie, Größe und Verteilung des Pulvers vorgegeben. Bei der Verkapselung von
35 flüssigem Schwefel sind die Partikelparameter eine Funktion der Dispergierung des flüssigen Schwefels in der wässrigen bzw. organischen Lösung des ersten Po-

lymers. Zur Vermeidung von Agglomeratbildung im Kapselkern kann die Ausbildung der Schale zusätzlich unter Ultraschallbehandlung durchgeführt werden.

5 Die Dicke der Schale bzw. Schalen beträgt vorzugsweise zwischen
30 und 100 nm. Die Dicke der Schale und der Beschichtung zusammengenommen beträgt vorzugsweise zwischen
40 und 200 nm.

10

Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern, mindestens einer Schale aus einem ersten Polymer sowie mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schritten:

15

a) Zunächst wird das Kautschukadditiv in einer ein erstes Polymer bildenden Präpolymerlösung dispergiert.

20

b) Die Mikrokapseln werden durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhöhung ausgehärtet.

c) Im Anschluss wird die Gleit- oder Abtragschicht aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung auf der Oberfläche der Mikrokapsel abgeschieden.

25

30

Die Aufbringung des ersten Polymers auf dem Kautschukadditiv kann dabei als Batch-Prozess, quasi-kontinuierlich oder auch kontinuierlich in bekannten Reaktoren und mit bekannten Rühr- und Dispergiertechniken für Verkapselungsprozesse durchgeführt werden. Zur Stabilisierungsverbesserung kann das erste Polymer

35

auch in Form von mindestens zwei Schalen aufgebracht werden. In diesem Fall ist es günstig, nach Einkapselung des Additivs mit dem ersten Polymer eine thermische oder chemische Aushärtung durchzuführen und dann
5 eine zweite Schale auf das eingekapselte Additiv aufzubringen. Die Abscheidung der Gleit- oder Abtragschicht kann bei Einsatz eines zweiten Polymers mittels analoger Ausrüstung abgeschieden werden.

10 Zur Verkapselung mit dem ersten Polymer wird als Kautschukadditiv vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt. Die Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht erfolgt bei Verwendung des zweiten Polymers in Schritt c) in Abhängigkeit von der Polymerstruktur nach bekannten Verfahren der nicht-reaktiven
15 Verkapselung, vorzugsweise durch Koazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprühtrocknung. Niedermolekulare Beschichtungsmittel werden bevorzugt aus organischer Lösung oder wässriger Disper
20 sion aufgebracht. Vorzugsweise erfolgt vor dem Aufbringen der Gleit- bzw. Abtragschicht eine Separation der schwefelhaltigen Mikrokapseln von der Präpolymerlösung. Es ist aber auch eine direkte Weiterverarbeitung möglich, vorzugsweise dann, wenn Sprühprozesse
25 angewendet werden können.

Die Gleit- oder Abtragschicht kann vorzugsweise durch Sprühprozesse abgeschieden werden.

30 Erfindungsgemäß hergestellt Mikropartikel können nach Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht durch Zusatz bekannter Granulierhilfsmittel oder auch mittels des für die Beschichtung verwendeten zweiten Polymers oder der niedermolekularen anorganischen oder organi
35 schen Verbindung granuliert werden.

Die erfindungsgemäßen Mikropartikel können im Synthese- oder Naturkautschuk sprüh- oder vakuumgetrocknet eingesetzt werden. Filtertrockene Mikrokapseln mit einem Restfeuchtegehalt von 2 %, wie sie nach der Separation aus organischer Beschichtungsmittellösung erhalten werden, können direkt eingesetzt werden.

Erste Informationen zur Verkapselungseffizienz und zur Dichte der Wand erhält man aus Schwärzungsuntersuchungen mit Schwefelprodukten an Kupferfolien sowie durch Extraktionsversuche mit Schwefelkohlenstoff.

In Tabelle 1 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf Mahlschwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Mahlschwefel, unverkapselt	sofort	100
Mahlschwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	2	3,5
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel geölt, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung	20	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, chemische Nachhärtung	24	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	1,7

Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	2,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	26	1,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	22	0,8
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung, Stearatbeschichtung	32	0,2

5

In Tabelle 2 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf flüssigem Schwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Schwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	3	4,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	12	0,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	0,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	1,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	12	2,1

Schwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	36	nicht nachweisbar
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, thermische Nachhärtung, Stearatbeschichtung	36	nicht nachweisbar
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen, chemische Nachhärtung, Stearatbeschichtung	38	0,1

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne diese auf die Ausführungsformen einzuschränken.

5

Beispiel 1 (monolagige Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz)

10 In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt.

15 Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung getestet.

20

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 115 g

Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %

25 Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 120 h

Beispiel 2 (Doppelwand)

5 Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter
10 Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1
15 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
120 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

20 Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 168 h

Beispiel 3 (Doppelwand)

25 In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung
30 wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml
35 Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwe-

felfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
120 g
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 275 h

Beispiel 4 (Doppelwand, thermische Nachhärtung)

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringschneidenden Rührer nachkondensiert.

Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt.

Die Kapseln werden abgetrennt, 6 h bei 110 °C nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel: 110 g
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 360 h

Beispiel 5 (Doppelwand, chemische Nachhärtung)

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringschneidenden Rührer nachkondensiert.

Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt.

Die Kapseln werden abgetrennt, in 0,1 m Amidosulfonsäure bei 60 °C 1 h nachgehärtet und auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
120 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 350 h

Beispiel 6 (Doppelwand)

100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 12,0 g Isophthalsäure und 480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C intensiv

durchmischt. Die Wandbildung um die feinverteilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht: 125 g
Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

Beispiel 7 (Doppelwand)

100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 12,0 g Isophthalsäure und 480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung um die feinverteilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert.

Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalssäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt.

Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
125 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 396 h

Beispiel 8 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-HarzDoppelmantel werden mit 20 g Paraffinwachs gelöst in 0,5 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 104 g

Extrahierbarer Schwefel: 1,2 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

Beispiel 9 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelmantel werden mit 20 g Calciumstearat gelöst in 0,5 l Toluol bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abge-

trennt und luftgetrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
lufttrocken: 106 g

5 Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

10 **Beispiel 10** (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte fil-
terfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelmantel
werden mit 45 g Polyacrylat des Typs DEGALAN[®], gelöst
15 in 0,5 l Aceton, in einem Sprühcoater vom Typ GLATT
beschichtet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
lufttrocken: 310 g

20 Extrahierbarer Schwefel: 0,8 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

25 **Beispiel 11** (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte fil-
terfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelmantel
werden mit 45 g Ethylzellulose in Cyclohexan mikro-
30 verkapselt. Die Polymerabscheidung auf den schwefel-
haltigen M/F-Mikrokapseln erfolgt durch einen gesteu-
erten Abkühlprozess der in heißem Cyclohexan lösli-
chen Ethylzellulose.

35 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
trocken: 310 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

5 **Beispiel 12**

10 In einem mit entsprechender Rührtechnik ausgestatteten Reaktor werden 50 l Wasser und 7 l einer 2 N Zitronensäure vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dieser verdünnten Zitronensäurelösung werden 7,5 l Melaminharzlösung zudosiert. Nach einer Vorkondensationszeit von 5 min. werden 10 kg Mahlschwefel unter intensiver Mischung mit einem Turbinenrührer rasch eingetragen. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger
15 Weise mit 7,5 l M/F-Harzlösung in Gegenwart von 7 l einer 2 N Zitronensäure in 50 l Wasser ein zweites Mal verkapselt.

20 Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

25 11, 5 kg der doppelt verkapselten Schwefelpartikel werden in filterfeuchtem Zustand mit 500 g Paraffinwachs gelöst in 10 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

30 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg

Extrahierbarer Schwefel: 0,2 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

Beispiel 13

5 Analog Beispiel 7 werden 10 kg Schwefel aufgeschmolzen, mit M/F-Harz doppelt mikroverkapselt, mit einer Paraffinwachsgleitschicht ausgerüstet, separiert und getrocknet.

10 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg
Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

15 **Beispiel 14** (komplexe Kapselwand bestehend aus Doppelmantel und Gleitschicht)

20 100 g analog Beispiel 4, 5 oder 7 hergestellte Mikrokomposite mit nachgehärteter M/F-Harz-Doppelwand werden mit 20 g Calciumstearat, gelöst in 0,5 l Toluol, bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

25 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, lufttrocken: 106 g
Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 436 h

30

Patentansprüche

1. Mikro kapseln aus einem mindestens ein Kau-
tschukadditiv enthaltendem Kern sowie *mindestens*
5 einer Schale aus einem ersten Polymer,

dadurch gekennzeichnet,

dass auf der Oberfläche der Mikro kapseln min-
destens eine Beschichtung aus einem vom ersten
10 Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer
und/oder einer niedermolekularen anorganischen
oder organischen Verbindung als Gleit- oder Ab-
tragschicht zur Reduzierung der Haftreibung ab-
15 geschieden ist.
2. Mikro kapseln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Schale mecha-
nisch und bis mindestens 120 °C thermisch sta-
20 bil ist.
3. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorher-
gehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukaddi-
tiv unter Vulkanisationsbedingungen kontrol-
25 liert freisetzbar ist.
4. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorher-
gehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukaddi-
30 tiv gemahlener oder flüssiger Schwefel ist.

5. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelanteil der Mikro kapseln mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80 und 95 Gew.-% beträgt.
6. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das erste Polymer ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe der Aminoharze wie Dicyandiamid-Formaldehydharz oder Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz..
7. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyethylenglykole, Ethylcellulosen, Stärke-Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate.
8. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare anorganische oder organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Wachse, Fettsäurederivate, Silikone, Siloxane und Silikate.
9. Mikro kapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Partikeldurchmesser der Mikro kapseln zwischen 1

und 50 μm , bevorzugt zwischen 5 und 20 μm beträgt.

- 5 10. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schale eine Dicke zwischen 30 und 100 nm aufweist.
- 10 11. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schale und die mindestens eine Beschichtung zusammen eine Dicke zwischen 40 und 200 nm besitzen.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern, einer aus einem ersten Polymer bestehenden Schale(n) sowie mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schritten:
- 20
- a) Dispergierung des Kautschukadditivs in einer das erste Polymer bildenden Prepolymerlösung,
- 25 b) Aushärten der Mikrokapsel *chemisch* z. B. durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhöhung,
- 30 c) Abscheidung mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung auf der

Oberfläche der Mikrokapsel.

13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschukadditiv gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt wird.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Polymer ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz eingesetzt wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aushärten in Schritt b) die Mikrokapseln von der Prepolymerlösung separiert werden.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach der thermisch und/oder chemisch induzierten Härtung eine zweite Schale aus dem ersten Polymer aufgebracht wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer durch Koazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprühtrocknung abgeschieden wird.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche
12 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermoleku-
lare anorganische oder organische Verbindung
5 aus organischer Lösung oder wässriger Dispersi-
on abgeschieden wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet, dass die Gleit- oder
10 Abtragschicht durch Sprühprozesse abgeschieden
wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche
12 bis 19,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel
bei der Abscheidung in Schritt c) mittels des
zweiten Polymers und/oder der niedermolekularen
anorganischen oder organischen Verbindung gra-
nuliert wird.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche
12 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel
nach der Abscheidung in Schritt c) mittels ei-
25 nes Granulierhilfsmittels granuliert wird.

22. Verwendung der Mikrokapseln nach mindestens ei-
nem der Ansprüche 1 bis 11 für die Kautschuk-
vulkanisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J13/02 B01J13/04 C08K3/00 C08K5/00 C08K9/10
C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 27012 A (MENTING KARL HANS ;STONE CHRISTOPHER (DE); SCHILL & SEILACHER (DE)) 3 June 1999 (1999-06-03) abstract page 4, line 26 -page 5, line 18 page 6, line 25 -page 9, line 14 page 12, line 4 - line 13 examples 4-6 claims	1-22
Y	---	1-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09825

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 27013 A (SCHILL & SEILACHER) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application abstract page 4, line 4 - line 29 page 5, line 12 - page 7, line 28 page 9, line 25 - line 28 page 10, line 4 - line 27 examples claims	1-22
Y	DE 197 27 848 A (SCHILL & SEILACHER) 7 January 1999 (1999-01-07) abstract page 2, line 25 - line 27 page 3, line 12 - line 65 claims	1-3, 7-9
Y	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23 December 1952 (1952-12-23) column 2, line 17 - column 3, line 2 column 3, line 26 - line 33 column 3, line 49 - column 4, line 17 claims	1-7
Y	US 4 528 354 A (MCDUGAL JOHN R) 9 July 1985 (1985-07-09) abstract column 3, line 23 - line 43 column 4, line 41 - column 5, line 12 column 5, line 65 - column 6, line 24 claim 7	1-3, 6, 9-11
Y	CH 564 370 A (BAYER AG) 31 July 1975 (1975-07-31) column 2, line 47 - line 54 column 2, line 66 - line 68 column 3, line 11 - line 22	1, 7-9
Y	US 2002/065148 A1 (KISHIMOTO HIROYUKI ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) paragraphs '0009!', '0012!', '0019!' - '0023!', '0035!', '0038!'	1, 7
A	US 4 092 285 A (LEO THOMAS J ET AL) 30 May 1978 (1978-05-30) column 1, line 6 - line 7 column 1, line 28 - line 36 column 3, line 34 - line 38 column 3, line 64 - line 68 column 5, line 16 - line 20 examples 10-12	1

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09825

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4 March 1988 (1988-03-04) the whole document</p> <p>-----</p>	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09825

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9927012	A	03-06-1999	DE 19754341 A1	29-07-1999
			AU 745123 B2	14-03-2002
			AU 1339199 A	15-06-1999
			BR 9815047 A	03-10-2000
			CA 2311463 A1	03-06-1999
			CN 1284100 T	14-02-2001
			WO 9927012 A1	03-06-1999
			EP 1034216 A1	13-09-2000
			ID 27882 A	03-05-2001
			JP 2001524568 T	04-12-2001
			PL 340694 A1	26-02-2001
			RU 2212420 C2	20-09-2003
			US 2003165682 A1	04-09-2003
WO 9927013	A	03-06-1999	DE 19754342 A1	12-08-1999
			AU 1670999 A	15-06-1999
			WO 9927013 A1	03-06-1999
DE 19727848	A	07-01-1999	DE 19727848 A1	07-01-1999
			EP 0887376 A1	30-12-1998
			US 6277901 B1	21-08-2001
US 2623079	A	23-12-1952	NONE	
US 4528354	A	09-07-1985	AU 4237285 A	15-11-1985
			CA 1257729 A1	18-07-1989
			EP 0178322 A1	23-04-1986
			JP 61501997 T	11-09-1986
			WO 8504886 A1	07-11-1985
CH 564370	A	31-07-1975	CH 564370 A5	31-07-1975
US 2002065148	A1	30-05-2002	JP 2002085591 A	26-03-2002
			JP 2002191720 A	10-07-2002
			JP 2002200195 A	16-07-2002
US 4092285	A	30-05-1978	BE 857358 A1	01-12-1977
			BR 7704985 A	04-07-1978
			CA 1115890 A1	05-01-1982
			DE 2733617 A1	02-02-1978
			FR 2359870 A1	24-02-1978
			GB 1551499 A	30-08-1979
			IT 1080790 B	16-05-1985
			JP 1004549 C	30-06-1980
			JP 53041342 A	14-04-1978
			JP 54040577 B	04-12-1979
			NL 7708258 A ,B,	01-02-1978
FR 2603273	A	04-03-1988	FR 2603273 A1	04-03-1988

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J13/02 B01J13/04 C08K3/00 C08K5/00 C08K9/10
C08L21/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 27012 A (MENTING KARL HANS ;STONE CHRISTOPHER (DE); SCHILL & SEILACHER (DE)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 26 -Seite 5, Zeile 18 Seite 6, Zeile 25 -Seite 9, Zeile 14 Seite 12, Zeile 4 - Zeile 13 Beispiele 4-6 Ansprüche	1-22
Y	----- -/--	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gosselin, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 27013 A (SCHILL & SEILACHER) 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 4, Zeile 4 - Zeile 29 Seite 5, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 28 Seite 9, Zeile 25 - Zeile 28 Seite 10, Zeile 4 - Zeile 27 Beispiele Ansprüche ---	1-22
Y	DE 197 27 848 A (SCHILL & SEILACHER) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 25 - Zeile 27 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 65 Ansprüche ---	1-3,7-9
Y	US 2 623 079 A (JOHNSON CLEON R) 23. Dezember 1952 (1952-12-23) Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 2 Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 33 Spalte 3, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 17 Ansprüche ---	1-7
Y	US 4 528 354 A (MCDUGAL JOHN R) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 43 Spalte 4, Zeile 41 - Spalte 5, Zeile 12 Spalte 5, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 24 Anspruch 7 ---	1-3,6, 9-11
Y	CH 564 370 A (BAYER AG) 31. Juli 1975 (1975-07-31) Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 54 Spalte 2, Zeile 66 - Zeile 68 Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 22 ---	1,7-9
Y	US 2002/065148 A1 (KISHIMOTO HIROYUKI ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Absätze '0009!', '0012!', '0019!' - '0023!', '0035!', '0038!' ---	1,7
A	US 4 092 285 A (LEO THOMAS J ET AL) 30. Mai 1978 (1978-05-30) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 28 - Zeile 36 Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 38 Spalte 3, Zeile 64 - Zeile 68 Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 20 Beispiele 10-12 --- -/--	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 603 273 A (RAFFINERIES SOUFRE REUNIES) 4. März 1988 (1988-03-04) das ganze Dokument -----	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9927012 A	03-06-1999	DE 19754341 A1	29-07-1999
		AU 745123 B2	14-03-2002
		AU 1339199 A	15-06-1999
		BR 9815047 A	03-10-2000
		CA 2311463 A1	03-06-1999
		CN 1284100 T	14-02-2001
		WO 9927012 A1	03-06-1999
		EP 1034216 A1	13-09-2000
		ID 27882 A	03-05-2001
		JP 2001524568 T	04-12-2001
		PL 340694 A1	26-02-2001
		RU 2212420 C2	20-09-2003
		US 2003165682 A1	04-09-2003
WO 9927013 A	03-06-1999	DE 19754342 A1	12-08-1999
		AU 1670999 A	15-06-1999
		WO 9927013 A1	03-06-1999
DE 19727848 A	07-01-1999	DE 19727848 A1	07-01-1999
		EP 0887376 A1	30-12-1998
		US 6277901 B1	21-08-2001
US 2623079 A	23-12-1952	KEINE	
US 4528354 A	09-07-1985	AU 4237285 A	15-11-1985
		CA 1257729 A1	18-07-1989
		EP 0178322 A1	23-04-1986
		JP 61501997 T	11-09-1986
		WO 8504886 A1	07-11-1985
CH 564370 A	31-07-1975	CH 564370 A5	31-07-1975
US 2002065148 A1	30-05-2002	JP 2002085591 A	26-03-2002
		JP 2002191720 A	10-07-2002
		JP 2002200195 A	16-07-2002
US 4092285 A	30-05-1978	BE 857358 A1	01-12-1977
		BR 7704985 A	04-07-1978
		CA 1115890 A1	05-01-1982
		DE 2733617 A1	02-02-1978
		FR 2359870 A1	24-02-1978
		GB 1551499 A	30-08-1979
		IT 1080790 B	16-05-1985
		JP 1004549 C	30-06-1980
		JP 53041342 A	14-04-1978
		JP 54040577 B	04-12-1979
		NL 7708258 A , B,	01-02-1978
FR 2603273 A	04-03-1988	FR 2603273 A1	04-03-1988